

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Mai 2002 (10.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/36695 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09D 7/12**,  
11/02, 11/10, 201/00, C08G 83/00, 18/32, 18/34

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGES-  
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12521

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Oktober 2001 (30.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 54 054.6 31. Oktober 2000 (31.10.2000) DE  
101 26 200.0 30. Mai 2001 (30.05.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF DRUCKSYSTEME GMBH** [DE/DE];  
70469 Stuttgart (DE). **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**  
[DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRUCHMANN,  
Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim  
(DE). **BEDAT, Joelle** [FR/FR]; Rue des Orchidees, 67000  
Strasbourg (FR). **KACZUN, Jürgen** [DE/DE]; In den  
Backhauswiesen 15, 67157 Wachenheim (DE). **POGANI-  
UCH, Peter** [DE/DE]; Winterbergstr. 18, 67434 Neustadt  
(DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF HYPERBRANCHED POLYURETHANES FOR PRODUCING PRINTING INKS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON HYPERVERZWEIGTEN POLYURETHANEN ZUR HERSTELLUNG VON  
DRUCKFARBEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of hyperbranched polyurethanes for producing printing inks and printing varnishes  
and to printing inks and printing varnishes which contain hyperbranched polyurethanes as binders.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von hypervverzweigten Polyurethanen zur Herstellung von Druckfarben und von Drucklacken.  
Druckfarben und Drucklacke, die hypervverzweigte Polyurethane als Bindemittel enthalten.



WO 02/36695 A1

Verwendung von hyperverzweigten Polyurethanen zur Herstellung von Druckfarben

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von hyperverzweigten Polyurethanen zur Herstellung von Druckfarben und von Drucklacken. Die Erfindung betrifft weiterhin Druckfarben und  
10 Drucklacke, die hyperverzweigte Polyurethane als Bindemittel enthalten.

Bei so genannten mechanischen Druckverfahren wie Offsetdruck, Hochdruck, Flexodruck, Tiefdruck oder Siebdruck wird die Druck-  
15 farbe durch Kontakt einer mit Druckfarbe versehenen Druckplatte oder Druckform mit dem Bedruckstoff auf den Bedruckstoff übertragen. Druckfarben für diese Druckprozesse umfassen üblicherweise Lösemittel, Farbmittel, Bindemittel sowie ggf. verschiedene Additive. Bindemittel dienen zur Bildung des Farbfilms und der  
20 Verankerung der Bestandteile wie beispielsweise Pigmente oder Füllstoffe im Farbfilm. Je nach Konsistenz enthalten derartige Druckfarben üblicherweise zwischen 10 und 50 Gew. % Bindemittel. Druckfarben für mechanische Druckverfahren umfassen pastöse Druckfarben mit hoher Viskosität für den Offset- und Hochdruck  
25 sowie Flüssigdruckfarben mit vergleichsweise niedriger Viskosität für den Flexo- und Tiefdruck. Weitere Einzelheiten sind beispielsweise offenbart in "Printing Inks" - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1999 Electronic Release.

30 Drucklacke werden entweder als Grundierung auf den Bedruckstoff aufgetragen (so genannte "primer") oder nach dem Druckvorgang als Überzug auf den bedruckten Bedruckstoff aufgetragen. Drucklacke werden beispielsweise zum Schutz des Druckbildes, zur Verbes-  
35 serung der Haftung der Druckfarbe auf dem Bedruckstoff oder zu ästhetischen Zwecken eingesetzt. Die Auftragung erfolgt üblicherweise in-line mittels eines Lackierwerkes an der Druckmaschine. Drucklacke enthalten kein Farbmittel, sind aber abgesehen davon im Regelfalle ähnlich wie Druckfarben zusammengesetzt.

40 Polyurethane oder Polyurethanderivate sind als übliche Bestandteile von Druckfarben bekannt. Beispielfhaft sei an dieser Stelle auf US 5,556,925, EP-A 451 657 oder US 5,886,091 verwiesen. Polyurethane werden häufig als Bindemittel in wäßrigen oder löse-  
45 mittelhaltigen Flüssigdruckfarben für den industriellen Verpackungsdruck zur Herstellung von Verpackungsmitteln wie Kartonen, Tragetaschen, Schwersäcken, Gefriergutverpackungen oder

## 2

Geschenkpapieren eingesetzt. Geeignet modifizierte Polyurethane werden aber auch in pastösen Druckfarben eingesetzt. So offenbart beispielsweise EP-A 451 657 mit trocknenden Ölen modifizierte Polyurethane als Bindemittel für oxidativ härtende Offsetdruck-  
5 farben.

Um das geeignete Polyurethan für den jeweils gewünschten Anwendungszweck zu erhalten, ist die Verwendung unterschiedlichster monomerer oder oligomerer Komponenten zur Herstellung der Binde-  
10 mittel vorgeschlagen worden. Beispielhaft sei hier auf US 5,556,925, JP-A 55 120 680, JP-A 03 296 577 oder JP-A 11 166 148 verwiesen. Eine solche Vorgehensweise ist aber umständlich und durch die Notwendigkeit, viele Komponenten in kleinen Mengen bereithalten und viele Synthesen in geringen Chargengrößen fahren  
15 zu müssen unwirtschaftlich. Es wäre äußerst wünschenswert, Polyurethane für die verschiedensten Anwendungszwecke im Druckfarbenbereich nach einem einfachen und möglichst standardisierten Syntheseschema aus einfachen Komponenten herstellen zu können.

20 Weiterhin besteht bei Druckfarben nach wie vor Verbesserungsbedarf bei wichtigen anwendungstechnischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Haftung auf dem Bedruckstoff.

Beim Drucken auf nicht saugenden Bedruckstoffen wie beispielsweise Polymer- oder Metallfolien kann die Druckfarbe naturgemäß  
25 nicht in den Bedruckstoff eindringen, sondern nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein getrockneter Film auf dem Bedruckstoff. Druckfarben für derartige Bedruckstoffe müssen daher sehr gute filmbildende Eigenschaften sowie eine ganz besonders gute Abrieb- und Haftfestigkeit aufweisen, damit sich der  
30 Druckfilm bei mechanischer Beanspruchung nicht wieder vom Untergrund ablöst. Druckfarben mit konventionellen Bindemitteln weisen auf vielen Bedruckstoffen keine ausreichende Haftfestigkeit auf, so dass Haftvermittler wie bestimmte Silane oder Titanate zugege-  
35 ben werden müssen. Beispielhaft sei hier auf US 5,646,200 verwiesen. Aus ökonomischen Gründen sowie zur Vereinfachung der Rezeptur wäre es wünschenswert, auf diesen Zusatz verzichten zu können. Außerdem ist es generell wünschenswert, den Anteil niedermolekularer und damit prinzipiell migrationsfähiger Kompo-  
40 nenten der Druckfarbe möglichst klein zu halten. Weiterhin ist aber selbst bei Zusatz von Haftvermittlern die Haftung nicht auf allen Bedruckstoffen befriedigend, so dass hier Verbesserungsbedarf besteht.

45 Dendrimere, Arborole, Starburst Polymers, hochverzweigte und hypervverzweigte Polymere sind Bezeichnungen für polymere Strukturen, die sich durch eine verzweigte Struktur und eine hohe

## 3

Funktionalität auszeichnen. Bei Dendrimeren handelt es sich um molekular einheitliche Makromoleküle mit einem hoch symmetrischen Aufbau. Sie werden in vielstufigen Synthesen aufgebaut und sind dementsprechend sehr teuer.

5

Im Gegensatz dazu sind hoch- bzw. hyperverzweigte Polymere sowohl molekular und strukturell wie strukturell uneinheitlich. Sie weisen Äste unterschiedlicher Länge und Verzweigung auf. Zur Synthese hyperverzweigter Polymere eignen sich insbesondere so genannte  $AB_x$ -Monomere. Diese weisen zwei verschiedene funktionelle Gruppen A und B auf, die unter Bildung einer Verknüpfung miteinander reagieren können. Die funktionelle Gruppe A ist dabei nur einmal pro Molekül enthalten und die funktionelle Gruppe B zweifach oder mehrfach. Durch die Reaktion der besagten  $AB_x$ -Monomere miteinander entstehen unvernetzte Polymere mit regelmäßig angeordneten Verzweigungstellen. Die Polymere weisen an den Kettenenden fast ausschließlich B-Gruppen auf. Nähere Einzelheiten sind beispielsweise in J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555 - 579 (1997) zu finden.

20

Dendrimere und hyperverzweigte Polyurethane sind prinzipiell bekannt. Beispiele dafür sind in WO 97/02304, DE-A 199 04 444 oder US 5,936,055 offenbart. Die Verwendung derartiger Polymere zur Herstellung von Druckfarben mit einem neuartigen Eigenschaftsprofil war jedoch bislang noch nicht bekannt.

25

Aufgabe der Erfindung war es, Polyurethan-haltige Druckfarben und Drucklacke mit einem neuartigen Eigenschaftsprofil bereitzustellen, bei denen die verwendeten Polyurethane nach einem einfachen Syntheseprinzip herzustellen sind und die auf einfache Art und Weise an die verschiedenen Anwendungszwecke angepasst werden können. Aufgabe der Erfindung war es insbesondere, Polyurethan-haltige Druckfarben mit verbesserter Haftung bereitzustellen. Überraschenderweise wurde gefunden, dass dieses Ziel durch die Verwendung von hyperverzweigten Polyurethanen erreicht werden kann.

30

35

Dementsprechend wurde die Verwendung von hyperverzweigten Polyurethanen zur Herstellung von Druckfarben und Drucklacken gefunden, sowie Druckfarben bzw. Drucklacke, die hyperverzweigte Polyurethane als Bindemittel enthalten.

40

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

45

Der Begriff "Polyurethane" im Sinne dieser Erfindung umfasst nicht nur solche Polymere, die ausschließlich durch Urethan-Gruppen verknüpft sind, sondern in einem allgemeineren Sinne

## 4

Polymere, die durch Umsetzung von Di- oder Polyisocyanaten mit Verbindungen mit aktivem Wasserstoff erhalten werden können, und die durch Urethan-, aber auch beispielsweise durch Harnstoff-, Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Amid-, Uretonimin-, Uret-  
5 dion-, Isocyanurat- oder Oxazolidon-Strukturen oder Kombinationen davon verknüpft sein können (siehe beispielsweise "Kunststoff-Taschenbuch"/Saechtling, 26. Auflage, Seite 491 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1995). Unter den Begriff "Polyurethane" im Sinne dieser Erfindung fallen insbesondere weiterhin Polyharnstoff-po-  
10 lyurethane und Polyharnstoffe.

Die vorliegende Erfindung wird bevorzugt mit hyperverzweigten Strukturen im eigentlichen Sinne, d.h. mit molekular und strukturell uneinheitlichen Polymeren ausgeführt. Es können aber selbst-  
15 verständlich auch strukturell und molekular einheitliche dendrimere Polyurethane eingesetzt werden. Der Begriff "hyperverzweigte Polyurethane" im Sinne dieser Erfindung umfasst daher auch dendrimere Polyurethane.

20 Die Synthese der zur Ausführung der vorliegenden Erfindung eingesetzten hyperverzweigten Polyurethane kann beispielsweise wie im Folgenden geschildert erfolgen, ohne dass die Erfindung damit auf den Einsatz der nach dieser Herstellmethode synthetisierten Polyurethane beschränkt wäre.

25

Zur Synthese der hyperverzweigten Polyurethane werden bevorzugt  $AB_x$ -Monomere eingesetzt, die sowohl Isocyanat-Gruppen sowie Gruppen, die mit Isocyanat-Gruppen unter Bildung einer Verknüpfung reagieren können, aufweisen. Bei x handelt es sich um eine natürliche Zahl zwischen 2 und 8. Bevorzugt beträgt x 2 oder 3. Ent-  
30 weder handelt es sich bei A um die Isocyanat-Gruppen und bei B um mit diesen reaktive Gruppen oder es kann der umgekehrte Fall vorliegen.

35 Bei den mit den Isocyanat-Gruppen reaktiven Gruppen handelt es sich bevorzugt um OH-,  $NH_2$ -, NH-, SH- oder COOH-Gruppen.

Die  $AB_x$ -Monomere sind in bekannter Art und Weise mittels verschiedener Techniken herstellbar.

40

$AB_x$ -Monomere können beispielsweise nach der von WO 97/02304 offenbarten Methode unter Anwendung von Schutzgruppentechniken synthetisiert werden. Beispielfhaft sei diese Technik an der Herstellung eines  $AB_2$ -Monomers aus 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI) und Tri-  
45 methylolpropan erläutert. Zunächst wird eine der Isocyanat-Gruppen des TDI in bekannter Art und Weise verkappt, beispielsweise durch Umsetzung mit einem Oxim. Die verbleibende freie NCO-

## 5

Gruppe wird mit Trimethylolpropan umgesetzt, wobei nur eine der drei OH-Gruppen mit der Isocyanat-Gruppe reagiert, und die beiden anderen Gruppen durch Acetelisierung geschützt sind. Nach Abspalten der Schutzgruppe wird ein Molekül mit einer Isocyanat-Gruppe und 2 OH-Gruppen erhalten.

Besonders vorteilhaft können die AB<sub>x</sub>-Moleküle nach der von DE-A 199 04 444 offenbarten Methode synthetisiert werden, bei der keine Schutzgruppen erforderlich sind. Bei dieser Methode werden Di- oder Polyisocyanate eingesetzt und mit Verbindungen, die mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen, umgesetzt. Zumindest einer der Reaktionspartner weist Gruppen mit gegenüber dem anderen Reaktionspartner unterschiedlicher Reaktivität auf. Bevorzugt weisen beide Reaktionspartner Gruppen mit gegenüber dem anderen Reaktionspartner unterschiedlicher Reaktivität auf. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, dass nur bestimmte reaktive Gruppen miteinander reagieren können.

Bevorzugte Di- und/oder Polyisocyanate sind insbesondere leicht und billig verfügbare Isocyanate, beispielsweise aromatische Isocyanate wie 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Triisocyanatotoluol, oder aliphatische Isocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 2,4,4- oder 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI). Natürlich können auch Mischungen der genannten Isocyanate verwendet werden.

Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen werden vorzugsweise di-, tri- oder tetrafunktionelle Verbindungen eingesetzt, deren funktionelle Gruppen gegenüber NCO-Gruppen eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Bevorzugt sind Verbindungen mit mindestens einer primären und mindestens einer sekundären Hydroxylgruppe, mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Mercaptogruppe, besonders bevorzugt mit mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Aminogruppe im Molekül, insbesondere Aminoalkohole, Aminodiole und Aminotriole, da die Reaktivität der Aminogruppe gegenüber der Hydroxylgruppe bei der Umsetzung mit Isocyanat deutlich höher ist.

Beispiele für die genannten Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen sind Propylenglykol, Glycerin, Mercaptoethanol, Ethanolamin, N-Methylethanolamin, Diethanolamin, Ethanolpropanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin,

2-Amino-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol oder Tris(hydroxymethyl)-aminomethan. Weiterhin sind auch Mischungen der genannten Verbindungen einsetzbar.

- 5 Die Herstellung eines  $AB_2$ -Moleküls sei beispielhaft für den Fall eines Diisocyanates mit einem Aminodiol erläutert. Hierbei wird zunächst ein Mol eines Diisocyanats mit einem Mol eines Aminodiols bei niedrigen Temperaturen, vorzugsweise im Bereich zwischen  $-10$  bis  $30$  °C, umgesetzt. In diesem Temperaturbereich er-
- 10 folgt eine praktisch vollständige Unterdrückung der Urethanbildungsreaktion und die NCO-Gruppen des Isocyanates reagieren ausschließlich mit der Aminogruppe des Aminodiols. Das gebildete  $AB_x$ -Molekül weist eine freie NCO-Gruppe sowie zwei freie OH-Gruppen auf und kann zur Synthese eines hypervverzweigten Polyurethans
- 15 eingesetzt werden.

- Durch Erwärmung und/oder Katalysatorzugabe kann dieses  $AB_2$ -Molekül intermolekular zu einem hypervverzweigten Polyurethan reagieren. Die Synthese des hypervverzweigten Polyurethans kann vorteilhaft
- 20 ohne vorherige Isolierung des  $AB_x$ -Moleküls in einem weiteren Reaktionsschritt bei erhöhter Temperatur erfolgen, vorzugsweise im Bereich zwischen  $30$  und  $80$  °C. Bei Verwendung des geschilderten  $AB_2$ -Moleküls mit zwei OH-Gruppen und einer NCO-Gruppe entsteht ein hypervverzweigtes Polymer, welches pro Molekül eine freie NCO-
- 25 Gruppe sowie - je nach Polymerisationsgrad - eine mehr oder weniger große Zahl von OH-Gruppen aufweist. Die Reaktion kann bis zu hohen Umsätzen durchgeführt werden, wodurch sehr hochmolekulare Strukturen erhalten werden. Sie kann aber auch beispielsweise durch Zugabe geeigneter monofunktioneller Verbindungen oder durch
- 30 Zugabe einer der Ausgangsverbindungen zur Herstellung des  $AB_2$ -Moleküls beim Erreichen des gewünschten Molekulargewichtes abgebrochen werden. Je nach der zum Abbruch verwendeten Ausgangsverbindung entstehen entweder vollständig NCO-terminierte oder vollständig OH-terminierte Moleküle.

- 35 Alternativ kann beispielsweise auch ein  $AB_2$ -Molekül aus einem Mol Glycerin und 2 mol TDI hergestellt werden. Bei tiefer Temperatur reagieren vorzugsweise die primären Alkoholgruppen sowie die Isocyanat-Gruppe in 4-Stellung und es wird ein Addukt gebildet,
- 40 welches eine OH-Gruppe und zwei Isocyanat-Gruppen aufweist, und das wie geschildert bei höheren Temperaturen zu einem hypervverzweigten Polyurethan umgesetzt werden kann. Es entsteht zunächst ein hypervverzweigtes Polymer, welches eine freie OH-Gruppe sowie - je nach Polymerisationsgrad - eine mehr oder weniger große Zahl
- 45 von NCO-Gruppen aufweist.

Die Herstellung der hypervverzweigten Polyurethane kann prinzipiell ohne Lösungsmittel, bevorzugt aber in Lösung erfolgen. Als Lösungsmittel prinzipiell geeignet sind alle bei der Umsetzungstemperatur flüssigen und gegenüber den Monomeren und Polymeren inerten Verbindungen.

Andere Produkte sind durch weitere Synthesevarianten zugänglich. Beispielhaft seien an dieser Stelle genannt:

- 10 AB<sub>3</sub>-Moleküle lassen sich beispielsweise durch Reaktion von Diisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens 4 gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen erhalten. Beispielhaft sei die Umsetzung von Toluylendiisocyanat mit Tris(hydroxymethyl)-aminomethan genannt.
- 15 Zum Abbruch der Polymerisation können auch polyfunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, die mit den jeweiligen A-Gruppen reagieren können. Auf diese Art und Weise können mehrere kleine hypervverzweigte Moleküle zu einem großen hypervverzweigten Molekül verknüpft werden.
- 20 Hypervverzweigte Polyurethane mit kettenverlängerten Ästen lassen sich beispielsweise erhalten, indem zur Polymerisationsreaktion neben den AB<sub>x</sub>-Molekülen zusätzlich im molaren Verhältnis 1:1 ein Diisocyanat und eine Verbindung, die zwei mit Isocyanatgruppen
- 25 reaktive Gruppen aufweist, eingesetzt werden. Diese zusätzlichen AA- bzw. BB-Verbindungen können auch noch über weitere funktionelle Gruppen verfügen, die bei den Reaktionsbedingungen aber nicht reaktiv gegenüber den A- oder B-Gruppen sein dürfen. Auf diese Art und Weise können weitere Funktionalitäten in das hypervverzweigte Polymer eingebracht werden.
- 30

Weitere Synthesevarianten für hypervverzweigte Polyurethane finden sich in unseren bislang unveröffentlichten Anmeldungen mit den Aktenzeichen DE 100 13 187.5 und DE 100 30 869.4..

- 35 Die erhaltenen hypervverzweigten und hochfunktionellen Polyurethane können bereits als solche zur Herstellung von Druckfarben oder von Drucklacken eingesetzt werden, vorausgesetzt, die im Zuge der jeweiligen Ausführungsform der Synthese erhaltenen funktionellen Gruppen sind für die gewünschte Anwendung geeignet.
- 40

- Besonders vorteilhaft können die funktionellen Gruppen hydrophobiert, hydrophiliert oder unfunktionalisiert werden. Auf diese Art und Weise werden der jeweiligen Anwendung der Druckfarbe besonders angepasste Polymere zugänglich. Zur Unfunktionalisierung eignen sich aufgrund ihrer Reaktivität ganz besonders solche hypervverzweigten Polyurethane, die Isocyanat-Gruppen
- 45



aufweisen. Selbstverständlich können auch OH- oder NH<sub>2</sub>-terminierte Polyurethane mittels geeigneter Reaktionspartner umfunktionalisiert werden.

- 5 Beispiele für Gruppen, die mittels geeigneter Reaktionspartner eingeführt werden, umfassen -COOH, -COOR, -CONHR, -CONH<sub>2</sub>, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>R, -NHCOOR, -NHCONH<sub>2</sub>, -NHCONHR oder -CN, ohne dass die Aufzählung darauf beschränkt sein soll. Bei den Resten R der besagten Gruppen handelt es sich im Regel-
- 10 falle um geradkettige oder verzweigte Alkylreste oder um Arylreste, die auch noch weiter substituiert sein können, beispielsweise um C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>-Alkylreste oder um C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Arylreste.

- Gruppen, die über ausreichend acide H-Atome verfügen, können
- 15 durch Behandlung mit geeigneten Basen in die entsprechenden Salze übergeführt werden. Analog lassen sich basische Gruppen mit geeigneten Säuren in die entsprechenden Salze überführen. Dadurch lassen sich wasserlösliche hyperverzweigte Polyurethane erhalten.

20

Durch Umsetzung NCO-terminierter Produkte mit Alkanolen und Alkylaminen, insbesondere Alkanolen und Alkylaminen mit C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylresten, lassen sich hydrophobierte Produkte erhalten.

- 25 Hydrophilierte, aber nicht ionische Produkte lassen sich durch Reaktion NCO-terminierter Polymere mit Polyetheralkoholen, wie beispielsweise Di-, Tri- oder Tetra- oder Polyethylenglykol erhalten, besonders bevorzugt ist hier jedoch die Reaktion mit bezüglich OH-Gruppen monofunktionellen Polyethylenoxid-alkoholen.

30

- Säuregruppen lassen sich beispielsweise durch Umsetzung mit Hydroxycarbonsäuren, Mercaptocarbonsäuren, Hydroxysulfonsäuren oder Aminosäuren einführen. Als Beispiele geeigneter Reaktionspartner seien Hydroxyessigsäure, Hydroxypivalinsäure, 4-Hydroxy-
- 35 benzoessäure, 12-Hydroxydodecansäure, 2-Hydroxyethansulfonsäure, Mercaptoessigsäure, Glycin,  $\beta$ -Alanin oder Taurin genannt.

- Durch Umsetzung mit Acrylatgruppen enthaltenden Verbindungen, wie beispielsweise Acrylatgruppen enthaltenden Alkoholen wie
- 40 2-Hydroxyethylacrylat oder 2-Hydroxyethylmethacrylat, lassen sich hyperverzweigte Polyurethane erhalten, die polymerisierbare olefinische Gruppen aufweisen, und die zur Herstellung von strahlungsvernetzenden, insbesondere von UV-vernetzenden Druckfarben eingesetzt werden können. Durch Umsetzung mit entsprechend sub-
- 45 stituierten Alkoholen lassen sich auch Epoxid- oder Vinyl ether-

gruppen einbringen, und die für kationisch vernetzende Druckfarben genutzt werden können.

Oxidativ trocknende hyperverzweigte Polyurethane, die sich insbesondere für Offset- oder Hochdruckfarben, aber auch bestimmte Tiefdruckfarben eignen, können erhalten werden, indem man zunächst einfach oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren, insbesondere C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Fettsäuren mit einem aliphatischen Alkohol mit mindestens zwei OH-Gruppen umsetzt, wobei mindestens eine OH-Gruppe nicht verestert werden darf. Beispielsweise können Linol-  
säure, Linolensäure oder Elaeostearinsäure umgesetzt werden. Der erhaltene Fettsäureester, der noch OH-Gruppen aufweist, wird dann mit den NCO-Gruppen umgesetzt. Weiterhin können die NCO-Gruppen aber auch direkt mit Vinyl- oder Allyl-Gruppen enthaltenden Alko-  
hlen umgesetzt werden.

Es lassen sich auch geeignete Farbstoffe, beispielsweise in Analogie zu US 5,886,091 solche, die über einen Polyoxyalkylenspacer mit freier OH-Gruppe verfügen, direkt an das hyperverzweigte Polyurethan binden. Auf diese Art und Weise werden ganz besonders farbstarke Materialien erhalten.

Es können auch hyperverzweigte Polyurethane erzeugt werden, die verschiedenartige Funktionalitäten aufweisen. Dies kann beispielsweise durch Umsetzung mit einem Gemisch verschiedener Verbindungen erfolgen. Beispielsweise lassen sich solche Polyurethane erzeugen, indem man zwei Mol TDI mit einer Mischung aus einem Mol Trimethylolpropan und einem Mol Dimethylolpropionsäure reagieren läßt. Hierbei wird ein Produkt erhalten, das sowohl über Carbonsäuregruppen als auch über OH-Gruppen verfügt.

Weiterhin können solche Produkte auch dadurch erhalten werden, dass man mit einem AB<sub>x</sub>-Molekül polymerisiert, die Polymerisation bei dem gewünschten Umsetzungsgrad abbricht und anschliessend nur einen Teil der ursprünglich vorhandenen funktionellen Gruppen, beispielsweise nur einen Teil der OH- oder der NCO-Gruppen, umsetzt. Beispielsweise kann man so bei einem NCO-terminierten Polymer aus TDI und Glycerin die Hälfte der NCO-Gruppen mit Ethanolamin und die andere Hälfte der NCO-Gruppen mit Mercapto-  
essigsäure umsetzen.

Weiterhin kann man in ähnlicher Weise ein OH-terminiertes Polymerisat aus Isophorondiisocyanat und Diethanolamin nachträglich hydrophobieren, indem man zum Beispiel die Hälfte der OH-Gruppen mit Dodecylisocyanat oder mit Dodecansäure umsetzt.

## 10

Die Umfunktionalisierung eines hyperverzweigten Polyurethans oder die Anpassung der Polymereigenschaften an das Anwendungsproblem kann vorteilhaft unmittelbar im Anschluss an die Polymerisationsreaktion erfolgen, ohne dass das NCO-terminierte Polyurethan vorher isoliert wird. Die Funktionalisierung kann aber auch in einer separaten Reaktion erfolgen.

Die nach dem beschriebenen Verfahren erhältlichen hyperverzweigten Polyurethane werden zur Herstellung von Druckfarben oder von Drucklacken verwendet. Sie können als Additiv, wie beispielsweise als Dispergierhilfsmittel, Stabilisator oder Haftvermittler verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt ist aber die Verwendung als Bindemittel für Druckfarben bzw. Drucklacke.

Polymerisationsgrad, Molmasse sowie Art und Anzahl funktioneller Gruppen können vom Fachmann je nach der vorgesehenen Anwendung gewählt werden.

Die erfindungsgemäß zur Herstellung von Druckfarben bzw. Drucklacke verwendeten hyperverzweigten Polyurethane weisen aber im Regelfalle im Mittel mindestens 4 funktionelle Gruppen auf. Die Zahl der funktionellen Gruppen ist prinzipiell nicht nach oben beschränkt. Allerdings weisen Produkte mit einer zu hohen Anzahl von funktionellen Gruppen häufig unerwünschte Eigenschaften auf, wie beispielsweise schlechte Löslichkeit oder eine sehr hohe Viskosität. Daher weisen die erfindungsgemäß verwendeten hyperverzweigten Polyurethane im Regelfalle nicht mehr als im Mittel 100 funktionelle Gruppen auf. Bevorzugt weisen die hyperverzweigten Polyurethane 4 bis 30 und besonders bevorzugt 4 bis 20 funktionelle Gruppen auf.

Die Molmassen der erfindungsgemäß verwendeten hyperverzweigten Polyurethane richten sich nach der jeweiligen Anwendung und werden vom Fachmann entsprechend ausgewählt. Bewährt haben sich Produkte mit einem Gewichtsmittel  $M_w$  von 500 bis 50 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 20 000 g/mol und besonders bevorzugt 1000 bis 10000 g/mol.

Die erfindungsgemäß verwendeten hyperverzweigten Polyurethane können als einziges Bindemittel für die Druckfarbe oder den Drucklack fungieren, es können aber auch Gemische mehrerer verschiedener hyperverzweigter Polyurethane oder auch hyperverzweigte Polyurethane im Gemisch mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden.

45

## 11

Die hyperverzweigten Polyurethane können sowohl für lösemittelhaltige Druckfarben und -lacke eingesetzt werden, wie auch für strahlenhärtende, insbesondere für UV-härtende Druckfarben und -lacke, die im Regelfalle kein Lösemittel oder allenfalls geringe Mengen davon umfassen.

Die erfindungsgemäßen lösemittelhaltigen Druckfarben umfassen mindestens ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, mindestens ein Farbmittel, ein oder mehrere Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe.

Die erfindungsgemäßen lösemittelhaltigen Drucklacke umfassen mindestens ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, ein oder mehrere Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe.

Bei mindestens einem der Bindemittel handelt es sich um ein hyperverzweigtes Polyurethan. Es können auch mehrere verschiedene hyperverzweigte Polyurethane als Bindemittel eingesetzt werden. Die funktionellen Gruppen, insbesondere die terminalen funktionellen Gruppen können je nach der jeweiligen Anwendung gewählt werden. Insbesondere bewährt als funktionelle Gruppen haben sich -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -HNR, -NR<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H sowie Salze oder Derivate dieser Gruppen. OH-terminierte oder COOH-terminierte hyperverzweigte Polyurethane haben sich als ganz besonders vorteilhaft für Verpackungsdruckfarben zum Bedrucken von Polyolefin-, PET- oder Polyamid-Folien erwiesen. Besonders vorteilhaft für diesen Anwendungszweck ist der Einsatz von hyperverzweigten Polyurethanen, die sowohl OH- als auch COOH-Gruppen umfassen.

Die hyperverzweigten Polyurethane können im Gemisch mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden, wobei vorausgesetzt wird, dass durch die Mischung treten keine unerwünschten Effekte, wie beispielsweise Ausfällungen eintreten. Beispiel für weitere Bindemittel umfassen Polyvinylbutyral, Nitrocellulose, Polyamide oder Polyacrylate oder Polyacrylat-Copolymere. Besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz der hyperverzweigten Polyurethane im Gemisch mit Nitrocellulose erwiesen. Als Bindemittel werden üblicherweise 10 - 50 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile eingesetzt.

Lösemittel dienen zum Lösen der Bindemittel, sie dienen aber auch zur Einstellung wichtiger Eigenschaften wie der Viskosität oder der Einstellung der Trocknungsgeschwindigkeit. Die Art des Lösemittels richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck der Druckfarbe und als Lösemittel oder als Bestandteile von Lösemit-

- telmischungen können prinzipiell in bekannter Art und Weise die für Druckfarben üblichen Lösemittel eingesetzt werden. Dies Auswahl ist lediglich dadurch beschränkt, dass das jeweils eingesetzte hyperverzweigte Polyurethan im Lösemittel eine ausreichende Löslichkeit aufweisen muss. Beispiele für derartige Lösemittel bzw. Komponenten von Lösemittelgemischen umfassen Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol, hochsiedende Mineralöle oder pflanzliche Öle wie beispielsweise Sojaöl, Alkohole wie beispielsweise Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, substituierte Alkohol wie beispielsweise Ethoxypropanol, Ester wie beispielsweise Ethylacetat, Isopropylacetat, n-Propyl oder n-Butylacetat. Es können selbstverständlich auch Gemische verschiedener Lösungsmittel eingesetzt werden. Als Lösungsmittel sind weiterhin Wasser oder ein überwiegend wäßriges Lösemittelgemisch prinzipiell geeignet. Je nach Art der Druckfarbe der des Drucklackes werden üblicherweise 20 bis 80 Gew.% Lösemittel bezüglich der Summe aller Bestandteile eingesetzt.
- Als Farbmittel können die für Druckfarben üblichen Farbstoffe, insbesondere übliche Pigmente eingesetzt werden. Beispiele sind anorganische Pigmente wie beispielsweise Titandioxid-Pigmente oder Eisenoxidpigmente, Interferenzpigmente, Ruße, Metallpulver wie insbesondere Aluminium, Messing oder Kupferpulver, sowie organische Pigmente wie Azo-, Phthalocyanin oder Isoindolin-Pigmente. Es können selbstverständlich auch Gemische verschiedener Farbstoffe oder Farbmittel eingesetzt werden. Es können auch löslich organische Farbstoffe eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft können lösliche Farbstoffe über einen geeigneten Spacer direkt an das hyperverzweigte Polyurethan gebunden werden, wodurch besonders farbstarke Druckfarben erhalten werden. Die Menge an Farbmittel beträgt üblicherweise 5 - 25 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile der Druckfarbe. Drucklacke enthalten naturgemäß kein Farbmittel.
- Die erfindungsgemäßen Druckfarben bzw. -lacke können optional weitere Additive und Hilfsstoffe umfassen. Beispiele für Additive und Hilfsstoffe sind Füllstoffe wie Calciumcarbonat, Aluminiumoxidhydrat oder Aluminium- bzw. Magnesiumsilikat. Wachse erhöhen die Abriebfestigkeit und dienen der Erhöhung der Gleitfähigkeit. Beispiele sind insbesondere Polyethylenwachse, oxidierte Polyethylenwachse, Petroleumwachse oder Ceresinwachse. Fettsäureamide können zur Erhöhung der Oberflächenglätte eingesetzt werden. Weichmacher dienen der Erhöhung der Elastizität des getrockneten Films. Beispiele sind Phthalsäureester wie Dibutylphthalat, Diisobutylphthalat, Dioctylphthalat, Citronensäureester oder Ester der Adipinsäure. Bei oxidativ trocknenden Druckfarben können

## 13

- Trockenstoffe wie bestimmte Cobalt-, Mangan- oder Cer-Salze eingesetzt werden. Zum Dispergieren der Pigmente können Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden. Bei den erfindungsgemäßen Druckfarben bzw. -lacken kann vorteilhaft auf Haftvermittler verzichtet werden, ohne dass die Verwendung von Haftvermittlern damit ausgeschlossen sein soll. Die Gesamtmenge aller Additive und Hilfsstoffe übersteigt üblicherweise nicht 20 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile und beträgt bevorzugt 0 - 10 Gew. %.
- 5
- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen lösemittelhaltigen Druckfarben bzw. -lacke kann in prinzipiell bekannter Art und Weise durch intensives Vermischen bzw. Dispergieren der Bestandteile in üblichen Apparaturen wie beispielsweise Dissolvern, Rührwerkskugelmühlen oder einem Dreiwalzenstuhl erfolgen. Vorteilhaft wird
- 15 zunächst eine konzentrierte Pigmentdispersion mit einem Teil der Komponenten hergestellt, die später mit weiteren Bestandteilen und weiterem Lösemittel zur fertigen Druckfarbe weiter verarbeitet wird.
- 20 Die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Druckfarben umfassen mindestens ein Farbmittel, ein- oder mehrere Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe.

- Die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren Drucklacke umfassen
- 25 mindestens ein- oder mehrere Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe.

Im Regelfalle wird jeweils noch ein Reaktivverdünner eingesetzt.

- 30 Als Farbmittel können prinzipiell die üblichen, auch bei lösemittelhaltigen Farben bekannten Farbmittel eingesetzt werden. Üblicherweise werden 5 bis 25 Gew. % Farbmittel bezüglich der Summe aller Bestandteile eingesetzt. Für Drucklacke wird kein Farbmittel eingesetzt.
- 35 Zur Strahlungshärtung werden in bekannter Art und Weise energiereiche elektromagnetische Strahlung, insbesondere UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen eingesetzt. Bei Härtung mittel Elektronenstrahlen ist ein zusätzlicher Initiator nicht erforderlich.
- 40 Bei Härtung mittels UV-Strahlung ist zusätzlich ein Fotoinitiator oder ein Fotoinitiatorsystem als Komponente der Druckfarbe erforderlich. Die Härtung kann dabei prinzipiell radikalisch oder kationisch erfolgen.
- 45 Bei mindestens einem der Bindemittel handelt es sich um ein hyperverzweigtes Polyurethan, welches vernetzbare Gruppen aufweist. Insbesondere geeignet sind hyperverzweigte Polyurethane,

## 14

die olefinische Gruppen oder Vinylether- bzw. Epoxidgruppen aufweisen, wobei diese Gruppen in der bereits geschilderten Art und Weise eingebracht werden. Das eingesetzte hyperverzweigte Polyurethan kann dabei ausschließlich derartige vernetzbare Gruppen aufweisen, es kann aber vorteilhaft auch vernetzbare Gruppen in Kombination mit anderen Gruppen aufweisen, vorausgesetzt, die eingesetzten Gruppen sind miteinander verträglich. Insbesondere geeignet ist die Kombination von COOH- und/oder OH-Gruppen mit olefinischen Gruppen. Die COOH- und/oder OH-Gruppen sorgen vorteilhaft für eine bessere Haftung im Vergleich zu Systemen ohne derartige Gruppen. Es können selbstverständlich auch zwei oder mehrere unterschiedliche hyperverzweigte Polyurethane oder Mischungen hyperverzweigter Polyurethanen mit anderen vernetzbaren Polymeren eingesetzt werden, vorausgesetzt, dass die Polymere jeweils miteinander verträglich sind. Üblicherweise werden 50-90 Gew. % an Bindemittel bezüglich der Summe aller Bestandteile eingesetzt.

Die strahlungshärtbare Druckfarbe bzw. der Drucklack umfasst weiterhin im Regelfalle mindestens einen Reaktivverdünner, insbesondere zum Einstellen der Viskosität der Druckfarbe. Als Reaktivverdünner können die üblichen, dem Fachmann prinzipiell bekannten Reaktivverdünner eingesetzt werden. Beispiele umfassen Butylacrylat, (2-Ethylhexyl)acrylat, sowie insbesondere mehrfunktionelle Acrylate wie 1,4-Butandiol di(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol di(meth)acrylat oder Trimethylolpropan tri(meth)acrylat. Weitere Beispiele umfassen Vinylether wie bspw. n-Butylvinylether, 1,4 Butandiol divinylether oder Diethylenglykoldivinylether oder Glycidylether wie bspw. Butylglycidylether oder Ethylenglykoldiglycidylether. Die Menge an Reaktivverdünner wird vom Fachmann ja nach der gewünschten Verwendung der erfindungsgemäßen Druckfarbe bestimmt. Üblicherweise sollte aber nicht mehr als 30 Gew. % an Reaktivverdünner in der Druckfarbe mit hyperverzweigtem Polyurethan eingesetzt werden.

Da die Menge an Reaktivverdünner zur Absenkung der Viskosität nicht beliebig erhöht werden kann, werden für Flüssigdruckfarben für den Verpackungsbereich Polymere mit eher niedriger Molmasse und nicht zu hoher Funktionalität eingesetzt. Bewährt haben sich für diese Anwendung hyperverzweigte Polymere mit mittleren Molmassen von unter 10 000 g/mol, besonders bewährt solche mit weniger als 5000 g/mol, ohne dass damit die Verwendung von Polymeren mit höheren Molmassen völlig ausgeschlossen werden soll. Bei pastösen Druckfarben können auch hyperverzweigte Polyurethane mit höherer Molmasse eingesetzt werden.

## 15

Als Fotoinitiatoren oder Fotoinitiatorsysteme können die üblichen Fotoinitiatoren für die radikalische oder die kationische Polymerisation eingesetzt werden. Beispiele umfassen Benzophenon und Benzophenonderivate, Bezoetherderivate oder Diacylphosphinoxide für radikalisch härtende Druckfarben sowie bestimmte Sulfonium-Salze für kationisch härtende Druckfarben. Bei UV-härtenden Druckfarben werden üblicherweise werden 5 - 15 Gew. % Fotoinitiator bezüglich der Summe aller Bestandteile eingesetzt. Es können weiterhin übliche Additive eingesetzt werden.

10

Die Verwendung von Lösemitteln in UV-härtenden Systemen ist im allgemeinen weder erwünscht noch sinnvoll. Die erfindungsgemäße UV-härtbare Druckfarbe kann aber selbstverständlich in Spezialfällen zusätzlich ein Lösemittel umfassen.

15

Die erfindungsgemäßen Flüssigdruckfarben bzw. Drucklacke weisen gegenüber den entsprechenden Produkten mit konventionellen Bindemitteln eine deutlich verbesserte Haftung insbesondere auf nicht saugenden Bedruckstoffen wie Metallfolien oder Kunststofffolien auf, sowohl beim Konter- wie beim Frontaldruck. Der Zusatz von Haftvermittlern ist im Regelfall nicht erforderlich. Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sie sich auch hervorragend zum Herstellen von Verbundverpackungen. Hierzu werden bspw. mit der erfindungsgemäßen Druckfarbe bedruckte Polyolefinfolien oder PET-Folien mit einer weiteren Kunststoff- oder Metallfolie zusammenlapiniert. Die erhaltenen Lamine weisen eine hervorragende Verbundfestigkeit, auch unter verschärfte Bedingungen, wie bspw. beim Erhitzen in Wasser oder beim Sterilisieren mit Wasserdampf, auf.

30

Weiterhin können die Druckfarben bzw. Drucklacke durch das geschilderte Herstellverfahren für die hyperverzweigten Polyurethane auf besonders einfache Art und Weise für verschiedene Anwendungen angepasst werden. So kann ein Basispolymer, beispielsweise mit Isocyanat oder OH-Funktionalitäten in größerem Maßstab synthetisiert werden. Die Anpassung an den jeweiligen Verwendungszweck kann dann in kleinerem Maßstab chargenweise über den Einbau funktioneller Gruppen verschiedener Art und Anzahl erfolgen. Aus wenigen AB<sub>x</sub>-Bausteinen verschiedenen Aufbaues und einigen Funktionalisierungsagentien ist schon durch paarweise Kombination eine große Anzahl verschiedener hyperverzweigter Polyurethane unterschiedlichster Eigenschaften zugänglich. Die Verwendung hyperverzweigter Polyurethane zur Herstellung stellt somit einen wesentlichen Beitrag zur Standardisierung und zur wirtschaftlichen Produktion von Druckfarben dar.



## 16

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne dass dadurch der Umfang der Erfindung eingeschränkt wird.

Für die Beispiele wurden die folgenden hypervverzweigten Polyurethane eingesetzt:

Polymer 1: Hypervverzweigtes Polyharnstoff-polyurethan aus Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Diethanolamin (DEA), OH-terminiert

10

672 g HDI, gelöst in 672 g Dimethylacetamid (DMAc), wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde anschließend unter gutem Rühren eine Lösung aus 422 g Diethanolamin in 422 g DMAc innerhalb von 120 min zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Reaktionslösung auf 50°C erwärmt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 3,4 Gew.% wurde auf 20°C abgekühlt, nochmals 162 g Diethanolamin, gelöst in 162 g DMAc, zugesetzt, und 30 min nachgerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend am Rotationsverdampfer im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Reaktionsprodukt wies folgende Parameter auf:

Mittlere Molmasse calc.: 1840 g/mol

Mittlere Funktionalität: ca. 9 OH

25

Polymer 2: Hypervverzweigtes Polyharnstoff-polyurethan aus Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Diisopropanolamin (DIIPA), OH-terminiert

30

672 g HDI, gelöst in 672 g trockenem Tetrahydrofuran (THF), wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde unter gutem Rühren eine Lösung aus 532 g DIIPA in 532 g THF innerhalb von 60 min zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf 50°C erwärmt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 2,2 Gew.% wurde auf 20°C abgekühlt, nochmals 180 g DIIPA, gelöst in 180 g THF, zugegeben und 30 min nachgerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend am Rotationsverdampfer im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Reaktionsprodukt wies folgende Parameter auf:

Mittlere Molmasse calc.: 1037 g/mol

Mittlere Funktionalität: ca. 6 OH

45

## 17

Polymer 3: Hyperverzweigtes Polyurethan aus Isophorondiisocyanat (IPDI), Trimethylolpropan (TMP) und  $\beta$ -Alanin, COOH-terminiert

1000 g IPDI wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und innerhalb 1 min 300g TMP, gelöst in 1300 g Ethylacetat, unter gutem Rühren zugegeben. Nach Zudosierung von 0,2 g Dibutylzinn-dilaurat wurde die Reaktionsmischung bei 50°C gerührt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 4,2 Gew.% wurden 75g Tosylisocyanat als Stopper zuge-  
10 setzt. Es wurde noch 1 h nachgerührt und anschliessend das Löse-  
mittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Reaktionsprodukt wies eine mittlere Funktionalität bezüglich NCO von 7 auf.

400g dieses NCO-Gruppen enthaltenden Reaktionsproduktes wurden in  
15 400 g trockenem Aceton gelöst und auf 50°C erwärmt. Anschließend  
wurde eine Mischung bestehend aus 16 g NaOH in 160 g Wasser und  
36 g  $\beta$ -Alanin in 80 g Aceton zugegeben. Nach der Zugabe fiel ein  
Feststoff aus. Die Suspension wurde noch 30 min bei 50°C gerührt  
und anschließend das Lösemittelgemisch am Rotationsverdampfer im  
20 Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 2000 ml Wasser gelöst und  
mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Das ausgefallene Endpro-  
dukt wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Mittlere Molmasse calc.: 3758 g/mol

25 Mittlere Funktionalität: ca. 7 COOH

Polymer 4: Hyperverzweigtes Polyurethan aus Isophorondiisocyanat (IPDI), Trimethylolpropan (TMP), HDI-Polymer und  $\beta$ -Alanin, COOH-  
30 terminiert

500 g IPDI wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und inner-  
halb 1 min 150g TMP, gelöst in 650 g Ethylacetat, unter gutem  
Rühren zugegeben. Nach Zudosierung von 0,2 g Dibutylzinndilaurat  
35 wurde die Reaktionsmischung bei 50°C gerührt und die Abnahme des  
NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Ge-  
haltes von 5,8 Gew.% wurden 172g BASONAT HI 100 (Polyisocyanat  
auf HDI-Basis, BASF AG, NCO-Gehalt 22 Gew.%) als Stopper zuge-  
setzt. Es wurde noch 3 h nachgerührt und anschließend das Löse-  
40 mittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Reaktionsprodukt wies  
eine mittlere Funktionalität bezüglich NCO von ca. 13 auf.

1000g dieses NCO-Gruppen enthaltenden Reaktionsproduktes wurden  
in 1000 g trockenem Aceton gelöst. Anschließend wurde eine  
45 Mischung bestehend aus 47 g NaOH in 470 g Wasser und 105 g  $\beta$ -Ala-  
nin in 235 g Aceton zugegeben, die Reaktionsmischung noch 30 min  
bei 40°C gerührt und anschließend das Lösemittelgemisch am Rotati-

## 18

onsverdampfer im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, das ausgefallene Endprodukt abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

- 5 Mittlere Molmasse calc.: 7248 g/mol  
Mittlere Funktionalität: ca. 13 COOH

- Polymer 5: Hyperverzweigtes Polyurethan aus 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI), Trimethylolpropan, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Hydroxypivalinsäure, COOH-terminiert

- 400 g 2,4-TDI wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und unter gutem Rühren innerhalb 1 min 155 g TMP, gelöst in 555 g 15 2-Butanon, zugegeben. Nach Zudosierung von 0,2 g Dibutylzinn-dilaurat wurde die Reaktionsmischung bei 60°C gerührt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 6,5 Gew.% wurden 94 g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, gelöst in 94 g 2-Butanon, zugegeben und 3 h bei 60°C 20 gerührt. Dann wurden 114 g Hydroxypivalinsäure, gelöst in 280 g 2-Butanon, und 0,1 g Dibutylzinndilaurat zugegeben, 8 h bei 60°C nachgerührt, und abschließend 100 g Methanol zugefügt. Das Lösemittelgemisch wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

- 25 Mittlere Molmasse calc.: 2723 g/mol  
Mittlere Funktionalität: ca. 6 COOH

- 30 Polymer 6: Hyperverzweigtes Polyurethan aus Hexamethylen-diisocyanat (HDI), Dimethylolpropionsäure (DMPA) und Trimethylolpropan (TMP), COOH- und OH-terminiert

- 100 g HDI, gelöst in 250 g Dimethylacetamid (DMAC), wurden unter 35 Stickstoffbedeckung vorgelegt. Anschliessend wurde unter gutem Rühren innerhalb von 1 min 79,7g Dimethylolpropionsäure, gelöst in 115g DMAC, zugegeben. Nach Zudosierung von 0,2 g Dibutylzinn-dilaurat wurde die Reaktionsmischung auf 70°C erwärmt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen 40 eines NCO-Gehaltes von 1,5 Gew.% wurden 13,5 g Trimethylolpropan, gelöst in 50 g DMAC zugesetzt und noch 1h bei 70°C nachgerührt. Anschliessend wurde das Produkt am Rotationsverdampfer im Vakuum vom Lösemittel befreit.

- 45 Mittlere Molmasse calc.: 2793 g/mol  
Mittlere Funktionalität: ca. 9 COOH und 3 OH

## 19

Polymer 7: Hyperverzweigtes Polyurethan aus Isophorondiisocyanat (IPDI), Dimethylolpropionsäure (DMPA), Trimethylolpropan (TMP) und Polytetrahydrofuran, COOH- und OH-terminiert

- 5 222 g IPDI wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt. Anschließend wurde innerhalb 1 min die Mischung aus 67 g TMP und 67 g Dimethylolpropionsäure, gelöst in 356 g DMAc, unter gutem Rühren zugegeben. Nach Zudosierung von 0,4 g Dibutylzinndilaurat wurde die Reaktionsmischung auf 60°C erwärmt, bei dieser Temperatur ge-
- 10 rührt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 1,0 Gew.% wurden 32 g PolyTHF 250 (Polytetrahydrofuran, mittlere Molmasse 250 g/mol, BASF AG) zugesetzt und 3 h bei 60°C nachgerührt. Während dieser Zeit sank der NCO-Gehalt der Mischung auf 0%. Das Produkt wurde an-
- 15 schließend am Rotationsverdampfer bei 60°C im Vakuum von Lösungsmittel befreit.

Mittlere Molmasse calc.: 4408 g/mol

Mittlere Funktionalität: ca. 6 COOH und 8 OH

## 20

Polymer 8: Hyperverzweigtes Polyurethan aus Hexamethylen-diisocyanat (HDI), Dimethylolpropionsäure (DMPA) und Trimethylolpropan (TMP), COOH- und OH-terminiert

## 25

- 400 g HDI wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoffbedeckung vorgelegt. Anschließend wurde unter gutem Rühren innerhalb von 2 min eine Mischung aus 160 g Dimethylolpropionsäure, 160g Trimethylolpropan und 720 g DMAc zugegeben. Nach Zudosierung von 0,5
- 30 g Dibutylzinndilaurat wurde die Reaktionsmischung auf 70°C erwärmt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 0,9 Gew.% wurden 100 g Methanol zugesetzt und noch 30 min bei 70°C nachgerührt. Anschließend wird das Produkt am Rotationsverdampfer im Vakuum vom Lösemittel be-
- 35 freit.

Mittlere Molmasse calc.: 2451 g/mol

Mittlere Funktionalität: ca. 4 COOH und 5 OH

## 40

**Erfindungsgemäße Druckfarben mit hyperverzweigten Polyurethanen**

Die Qualität der erfindungsgemäßen Druckfarben wurde anhand der Haftfestigkeit der Druckfarbe bestimmt.

## 45

Hierzu wurden zwei Testreihen durchgeführt:

## 20

Zum einen wurde die Haftfestigkeit des Druckfarbenfilms auf verschiedenen Bedruckstoffen bestimmt.

Zum anderen wurden die Druckfarben zum Herstellen von Folienverbunden (Laminaten) eingesetzt und die Verbundfestigkeit unter verschiedenen Bedingungen bestimmt. Folienverbunde werden beispielsweise zur Herstellung von Verbundverpackungen verwendet.

Beispiele 1 - 16

10

Bestimmung von Haftfestigkeiten der hyperverzweigte Polymere enthaltenden Druckfarbensysteme auf verschiedenen Bedruckstoffen im Vergleich zu einem Standard-System

15 Messmethode Tesafestigkeit

Das Prüfverfahren "Tesafestigkeit" dient zur Bestimmung der Haftung eines Druckfarbenfilms auf dem Bedruckstoff.

20 Herstellen der Proben

Die auf Druckviskosität verdünnte Farbe wird auf dem vorgeschriebenen Bedruckstoff angedruckt oder mit einem 6 µm-Rakel aufgezogen.

25 Durchführung der Prüfung

Ein Tesabandstreifen (Klebeband mit 19 mm Breite (Artikel BDF 4104, Beiersdorf AG) wird auf den Druckfarbenfilm aufgeklebt, gleichmäßig angedrückt und nach 10 Sekunden wieder abgerissen.

30 Dieser Vorgang wird auf derselben Stelle des Prüflings jeweils mit einem neuen Tesabandstreifen 4 mal wiederholt. Jeder Tesastreifen wird nacheinander auf ein weißes Papier, bei weißen Farben auf Schwarzpapier aufgeklebt. Die Prüfung erfolgt sofort nach Applikation der Farbe.

35

Auswertung

Es erfolgt eine visuelle Prüfung der Oberfläche des Prüflings auf Beschädigung. Die Benotung erfolgt von 1 (sehr schlecht) bis 5

40 (sehr gut).

Für die Beispiele wurde folgende Standard-Rezeptur (Gew. Teile) gewählt:

45

70,0	Pigment Präparation (BASF Drucksysteme)
8,0	Nitrocellulose (Wolf)

## 21

- 1,0 Oleamid (Croda)  
 0,5 PE-Wachse (BASF AG)  
 2,0 Dibutylphthalat (Brenntag)  
 10,5 Ethanol  
 5 6,0\* Polyurethan Co-Binder (gemäß Tabellen 1 und 2)  
 2,0\*\* Titanchelat (Du Pont)  
 \* = Das Polyurethan wurde als 75%ige Lösung in Ethanol zubereitet  
 \*\* = Titanchelat wurde in der zweiten Versuchsreihe (Tabelle 2) weggelassen.  
 10

Tabelle 1: Standard-PU-Binder im Vergleich zu hypervverzweigten Polyurethanen

15	Beispiel	Co-Binder	Bedruckstoff (Folie)		
			PP	PET Melinex 800	PA Walomid XXL
	1 (Vergleich)	Standard-Polyurethan (PUR 7313, BASF)	5	3	1
20	2	Polymer 1	4	5	4,5
	3	Polymer 2	5	5	4,5
	4	Polymer 3	3,5	4,5	3,5
	5	Polymer 5	5	3	4
	6	Polymer 6	5	5	5
25	7	Polymer 7	5	4	5
	8	Polymer 8	5	5	3

Tabelle 2: Systeme ohne Titanchelat als Haftvermittler

30	Beispiel	Co-Binder	Bedruckstoff (Folie)		
			PP	PET Melinex 800	PA Walomid XXL
	9 (Vergleich)	Standard-Polyurethan (PUR 7313, BASF)	1	1	1
35	10	Polymer 1	4	4,5	4,5
	11	Polymer 3	4	4,5	4
	12	Polymer 4	5	4,5	4,5
	13	Polymer 5	5	5	3
40	14	Polymer 6	5	5	5
	15	Polymer 7	5	4	5
	16	Polymer 8	5	5	5

- PP = Polypropylen  
 45 PET = Polyethylenterephthalat  
 PA = Polyamid

## 22

Die Beispiele zeigen, dass die Haftung der erfindungsgemäßen Druckfarbe auf verschiedenen Substraten erheblich besser ist, als bei Verwendung von konventionellen Polyurethanen als Bindemittel. Bei der Verwendung konventioneller Polyurethane muss ein Haftvermittler zwingend zugegeben werden, um zumindest in einigen Fällen brauchbare Ergebnisse erzielen zu können. Auf PA ist die Haftung trotz Haftvermittler unbefriedigend. Durch den Ersatz des konventionellen Polyurethans durch hypervverzweigte Polyurethane kann die Haftfestigkeit gesteigert werden. Besonders vorteilhaft kann auf Haftvermittler verzichtet werden. Mit hypervverzweigten Polyurethanen wird dennoch in allen Fällen eine hervorragende Haftung erzielt.

15 Beispiele 17 und 18:

#### Verwendung der erfindungsgemäßen Druckfarbe zur Herstellung von Laminaten

20 Zur Herstellung von Verbundverpackungen werden bedruckte Polymerfolien, bspw. PE oder PP-Folien, mit anderen Materialien, wie bspw. Metallfolien, durch Laminierung verbunden. Wichtige Anwendungseigenschaften derartiger Lamine für den Einsatz als Verbundverpackung sind neben der Festigkeit des Verbundes bei normaler Lagerung auch die Festigkeit der Verbundes unter verschärften Bedingungen, wie beispielsweise beim Erhitzen oder Sterilisieren.

30 1) Verbundfestigkeit von Laminaten:

Unter Verbundfestigkeit versteht man die Bestimmung der Verbundhaftung zwischen zwei durch Kaschierung oder Extrusion verbundenen Filmen oder Metallfolien (Laminaten).

35

Mess- und Prüfgeräte:

Zugfestigkeitsprüfgerät Fa. Zwick

Stanzwerkzeug (Breite: 15mm)

Herstellung der Proben:

40

Von dem zu testenden Verbundmaterial müssen mindestens je 2 Streifen (Breite: 15mm) längs und quer zur Folienbahn zugeschnitten werden. Zur Erleichterung der Trennung (Delaminierung) des Verbundes können die Enden der ausgestanzten Streifen in ein geeignetes Lösungsmittel (z.B. 2-Butanon) getaucht werden, bis sich

45

## 23

die Materialien voneinander lösen. Danach wird das Muster wieder sorgfältig getrocknet.

Durchführung der Prüfung:

5

Die delaminierten Enden der Prüflinge werden in den Zugfestigkeitsprüfer eingespannt. Der weniger dehnfähige Film sollte in die obere Klemme eingelegt werden. Beim Anlauf der Maschine sollte das Ende des Musters im rechten Winkel zur Zugrichtung gehalten werden, wodurch ein konstanter Zug gewährleistet wird. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 100 mm/min., der Abzugswinkel der getrennten Filme zum nichtgetrennten Komplex 90°.

Auswertung:

15

Abgelesen wird der Verbundwert als Mittelwert, Angabe in N / 15mm.

## 20 2) Kochfestigkeit von Laminaten

Dieses Prüfverfahren dient zur Beurteilung der Beständigkeit eines Druckfarbenfilms gegen kochendes Wasser.

25 Geräte:

Heizplatte mit Wasserbad.

Durchführung der Prüfung:

30

Der Verbund wird 1 Stunde in einem Becherglas mit kochendem Wasser untergetaucht gehalten. Der Prüfling wird anschließend aus dem Wasserbad genommen und auf Raumtemperatur abkühlt.

35 Auswertung:

Beurteilt wird die Verbundfestigkeit der Lamine.

## 40 3) Sterilisierfestigkeit von Laminaten

Dieses Prüfverfahren dient zur Beurteilung der Beständigkeit eines Druckfarbenfilms oder eines Laminat-Verbundes gegen Wasserdampf.

45



Geräte:

Hochdruckdampfsterilisator

#### 5 Durchführung der Prüfung:

Der Verbund wird in ein Becherglas gestellt, dessen Boden etwa mit 1cm destilliertem Wasser bedeckt ist. Das Becherglas wird dann in den Dampfdrucksterilisator gestellt und 30 min. getempert.

Temperatur des Dampfdrucksterilisators: 121°C; Druck: 1,3 bar. Der Prüfling wird anschließend aus dem Wasser genommen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

#### 15 Auswertung:

Beurteilt wird die Verbundfestigkeit der Lamine.

#### 20 Beispiele 17 und 18, Herstellung der Proben:

Die auf Druckviskosität verdünnte Farbe wird auf dem vorgeschriebenen Bedruckstoff angedruckt oder mit einem 6 µm-Rakel aufgezogen. Parallel dazu wird die Kaschierfolie (Beispiel 19 Aluminium, Beispiel 20 PE) mit einer Kleber-Härter-Mischung (Kleber: Liofol UR7745, Härter: UR6075 (Fa. Henkel), Mischungsverhältnis 6:1) so beschichtet, dass eine Filmdicke von etwa 6 µm (entspricht etwa 2,5 g / m<sup>2</sup>) resultiert. Beide Folien werden anschließend so verpresst, dass die Druckfarbe und der Kleber in Kontakt kommen.

Nach dem Verpressen werden die Verbundfolien 5 Tage bei 60°C gelagert.

Es wurden folgende Rezepturen (Gew. Teile) für die Beispiele gewählt:

#### 35 Standard-Rezeptur (Vergleich):

	70,0	Pigment Präparation (BASF Drucksysteme)
	8,0	Nitrocellulose (Wolf)
	1,0	Oleamid (Croda)
40	0,5	PE-Wachse (BASF AG)
	2,0	Dibutylphthalat (Brenntag)
	10,5	Ethanol
	6,0*	konventionelles Polyurethan PUR 7317 (BASF)
	2,0	Titanchelat (Du Pont)

#### 45

Rezeptur 1 (erfindungsgemäß):

## 25

70,0	Pigment Präparation (BASF Drucksysteme)
8,0	Nitrocellulose (Wolf)
1,0	Oleamid (Croda)
0,5	PE-Wachse (BASF AG)
5 2,0	Dibutylphthalat (Brenntag)
10,5	Ethanol
6,0§)	Hyperverzweigtes Polyurethan, Polymer 1

Rezeptur 2 (erfindungsgemäß):

10

70,0	Pigment Präparation (BASF Drucksysteme)
8,0	Nitrocellulose (Wolf)
1,0	Oleamid (Croda)
0,5	PE-Wachse (BASF AG)
15 2,0	Dibutylphthalat (Brenntag)
10,5	Ethanol
6,0§)	Hyperverzweigtes Polyurethan, Polymer 1
2,0	Titanchelat (Dupont)
§) =	Der Co-Binder wurde als 75%ige Lösung in Ethanol zubereitet
20	

Beispiel 17: Verbund aus PET und Aluminium

25 Bedruckstoff: PET (Melinex 800)  
Kaschierfolie: Aluminium

Verbundfestigkeit	Verbundwerte in N/15mm:
	Farbe: Cyan
30 Standard-Rezeptur:	2,40
Rezeptur 1	4,44
Rezeptur 2	4,97

Kochfestigkeit:

35 Standard-Rezeptur:	kein Verbund
Rezeptur 1	2,49
Rezeptur 2	3,35

40 Sterilisierfestigkeit:

Standard-Rezeptur:	kein Verbund
Rezeptur 1	1,36
Rezeptur 2	3,80

45

## 26

Beispiel 18: Verbund aus PP und Polyethylen

Bedruckstoff: PP (MB 400)

Kaschierfolie: Polyethylen

5

Verbundfestigkeit:

Verbundwerte in N/15mm:

Farbe: Cyan

Standard-Rezeptur

2,5

Rezeptur 1

3,5

10 Rezeptur 2

4,2

Die Beispiele zeigen, dass mit den erfindungsgemäßen, hyperverzweigte Polyurethane enthaltenden Druckfarben hervorragende Haftung, auch unter verschärften Bedingungen erhalten wird.

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verwendung von hyperverzweigten Polyurethanen zur Herstellung  
5 von Druckfarben oder von Drucklacken.
2. Verwendung von hyperverzweigten Polyurethanen gemäß Anspruch  
1, dadurch gekennzeichnet, dass die hyperverzweigten Polyure-  
thane funktionelle Gruppen aufweisen, die gleichartig oder  
10 verschiedenartig sein können und aus der Gruppe von -COOH,  
-COOR, -CONHR, -CONH<sub>2</sub>, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H,  
-SO<sub>3</sub>R, -NHCOOR, -NHCONH<sub>2</sub>, -NHCONHR, -CN oder Salzen der ge-  
nannten Gruppen ausgewählt werden.
- 15 3. Verwendung von hyperverzweigten Polyurethanen gemäß Anspruch  
2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den funktionellen  
Gruppen um -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H  
oder Salze der genannten Gruppen handelt.
- 20 4. Verwendung von hyperverzweigten Polyurethanen gemäß einem der  
Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die hyperver-  
zweigten Polyurethane im Mittel mindestens 4 funktionelle  
Gruppen aufweisen.
- 25 5. Verwendung von hyperverzweigten Polyurethanen gemäß Anspruch  
4, dadurch gekennzeichnet, dass die hyperverzweigten Polyure-  
thane 4 - 30 funktionelle Gruppen aufweisen.
6. Verwendung von hyperverzweigten Polyurethanen gemäß einem der  
30 Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die hyperver-  
zweigten Polyurethane zusätzlich fotochemisch vernetzbare  
Gruppen aufweisen.
7. Druckfarbe, mindestens umfassend ein Lösemittel oder ein  
35 Gemisch mehrerer, Lösemittel, mindestens ein Farbmittel, ein  
oder mehrere Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe,  
dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der  
Bindemittel um ein hyperverzweigtes Polyurethan handelt.
- 40 8. Druckfarbe gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es  
sich bei dem Lösemittel oder Lösemittelgemisch um organische  
Lösemittel handelt.
9. Druckfarbe gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es  
45 sich bei dem Lösemittel um Wasser oder um ein überwiegend  
wässriges Lösemittelgemisch handelt.

10. Strahlungshärtbare Druckfarbe mindestens umfassend mindestens ein Farbmittel, ein- oder mehrere Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der Bindemittel um ein hyperverzweigtes Polyurethan handelt, welches fotochemisch vernetzbare Gruppen aufweist.
11. Strahlungshärtbare Druckfarbe gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckfarbe weiterhin mindestens einen Fotoinitiator oder ein Fotoinitiatorsystem umfasst.
12. Strahlungshärtbare Druckfarbe nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckfarbe zusätzlich mindestens einen Reaktivverdünner umfasst.
13. Drucklack, mindestens umfassend ein Lösemittel oder ein Gemisch mehrerer, Lösemittel, ein oder mehrere Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der Bindemittel um ein hyperverzweigtes Polyurethan handelt.
14. Strahlungshärtbarer Drucklack mindestens umfassend ein- oder mehrere Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der Bindemittel um ein hyperverzweigtes Polyurethan handelt, welches fotochemisch vernetzbare Gruppen aufweist.
15. Verwendung von Drucklacken gemäß Anspruch 13 oder 14 zum Grundieren von Bedruckstoffen oder zur Lackierung von bedruckten Bedruckstoffen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP 01/12521

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

 IPC 7 C09D7/12 C09D11/02 C09D11/10 C09D201/00 C08G83/00  
 C08G18/32 C08G18/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 319 052 A (PRANTL BERNHARD ET AL) 7 June 1994 (1994-06-07) column 1, line 5 - line 23 column 4, line 12 - line 23 examples 1,6	1-14
X	EP 0 870 789 A (BASF AG) 14 October 1998 (1998-10-14) page 2, line 1 - line 8 page 3, line 57 - page 4, line 4 page 5, line 7 - line 10 page 10, line 39 - line 43 -/--	1-3,6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 2002

Date of mailing of the international search report

19/02/2002

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Matthijssen, J-J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/12521

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 899 287 A (TOYO INK MFG CO) 3 March 1999 (1999-03-03) page 1, line 5 - line 10 page 1, line 49 - page 2, line 8 page 2, line 37 - line 39 page 12, line 33 - line 38 page 13, line 13 - line 19 claim 14; example 1 ----	1,6-14
X	EP 0 835 890 A (CANON KK) 15 April 1998 (1998-04-15) page 1, line 51 - page 2, line 11 page 3, line 19 - line 21 ----	1-4
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199438 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1994-308991 XP002187749 PERSTORP AB: "New blocked isocyanate-terminated dendritic macromolecules - useful for tailor-made coatings, polyurethane foams and elastomers with improved elasticity, impact and outdoor resistance and hydrolytic stability" abstract & RESEARCH DISCLOSURE, vol. 365, no. 035, 10 September 1994 (1994-09-10), Emsworth, GB ----	1-3
P,X	DE 100 04 495 A (BASF AG) 9 August 2001 (2001-08-09) claims 1,15-19 page 8, line 45 - line 68 ----	7-10, 12-14
P,X	DE 100 23 229 A (BASF COATINGS AG) 22 November 2001 (2001-11-22) page 19, line 28 - line 43 claims 1,2,8; example 1 -----	7,8,10, 12-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP 01/12521

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5319052	A	07-06-1994	DE 4011376 A1	10-10-1991
			AT 129721 T	15-11-1995
			AU 635119 B2	11-03-1993
			AU 7411191 A	10-10-1991
			BR 9101375 A	26-11-1991
			CA 2039902 A1	08-10-1991
			CS 9100970 A3	19-02-1992
			CZ 9600242 A3	12-02-1997
			DE 59106792 D1	07-12-1995
			DK 451657 T3	18-12-1995
			EP 0451657 A2	16-10-1991
			ES 2079503 T3	16-01-1996
			FI 911639 A	08-10-1991
			JP 4225013 A	14-08-1992
			MX 25217 A	01-12-1993
			PL 169051 B1	31-05-1996
			PL 169631 B1	30-08-1996
			SK 278984 B6	06-05-1998
			RU 2002774 C1	15-11-1993
			TR 25200 A	01-01-1993
EP 0870789	A	14-10-1998	DE 19714514 A1	15-10-1998
			EP 0870789 A1	14-10-1998
EP 0899287	A	03-03-1999	JP 11140042 A	25-05-1999
			EP 0899286 A1	03-03-1999
			EP 0899287 A1	03-03-1999
			JP 2000026597 A	25-01-2000
			JP 2927291 B2	28-07-1999
			JP 11193315 A	21-07-1999
			JP 3008936 B2	14-02-2000
			JP 11193317 A	21-07-1999
			US 6187897 B1	13-02-2001
			US 6136943 A	24-10-2000
			JP 2970664 B2	02-11-1999
			JP 11193321 A	21-07-1999
			JP 3022497 B2	21-03-2000
			JP 11193325 A	21-07-1999
			JP 2000119392 A	25-04-2000
EP 0835890	A	15-04-1998	JP 10168151 A	23-06-1998
			EP 0835890 A1	15-04-1998
			US 2001001103 A1	10-05-2001
			US 6214963 B1	10-04-2001
DE 10004495	A	09-08-2001	DE 10004495 A1	09-08-2001
			AU 5792001 A	14-08-2001
			WO 0157149 A1	09-08-2001
DE 10023229	A	22-11-2001	DE 10023229 A1	22-11-2001
			WO 0185820 A1	15-11-2001



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12521

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D7/12 C09D11/02 C09D11/10 C09D201/00 C08G83/00  
C08G18/32 C08G18/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 319 052 A (PRANTL BERNHARD ET AL) 7. Juni 1994 (1994-06-07) Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 23 Spalte 4, Zeile 12 - Zeile 23 Beispiele 1,6 ---	1-14
X	EP 0 870 789 A (BASF AG) 14. Oktober 1998 (1998-10-14) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 8 Seite 3, Zeile 57 - Seite 4, Zeile 4 Seite 5, Zeile 7 - Zeile 10 Seite 10, Zeile 39 - Zeile 43 --- -/-	1-3,6

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Januar 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/02/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Matthijssen, J-J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12521

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>EP 0 899 287 A (TOYO INK MFG CO)  3. März 1999 (1999-03-03)  Seite 1, Zeile 5 - Zeile 10  Seite 1, Zeile 49 -Seite 2, Zeile 8  Seite 2, Zeile 37 - Zeile 39  Seite 12, Zeile 33 - Zeile 38  Seite 13, Zeile 13 - Zeile 19  Anspruch 14; Beispiel 1</p>	1,6-14
X	<p>EP 0 835 890 A (CANON KK)  15. April 1998 (1998-04-15)  Seite 1, Zeile 51 -Seite 2, Zeile 11  Seite 3, Zeile 19 - Zeile 21</p>	1-4
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 199438  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A23, AN 1994-308991  XP002187749  PERSTORP AB: "New blocked  isocyanate-terminated dendritic  macromolecules - useful for tailor-made  coatings, polyurethane foams and  elastomers with improved elasticity,  impact and outdoor resistance and  hydrolytic stability"  Zusammenfassung  &amp; RESEARCH DISCLOSURE,  Bd. 365, Nr. 035,  10. September 1994 (1994-09-10),  Emsworth, GB</p>	1-3
P,X	<p>DE 100 04 495 A (BASF AG)  9. August 2001 (2001-08-09)  Ansprüche 1,15-19  Seite 8, Zeile 45 - Zeile 68</p>	7-10, 12-14
P,X	<p>DE 100 23 229 A (BASF COATINGS AG)  22. November 2001 (2001-11-22)  Seite 19, Zeile 28 - Zeile 43  Ansprüche 1,2,8; Beispiel 1</p>	7,8,10, 12-14

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12521

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5319052	A	07-06-1994	DE 4011376 A1	10-10-1991
			AT 129721 T	15-11-1995
			AU 635119 B2	11-03-1993
			AU 7411191 A	10-10-1991
			BR 9101375 A	26-11-1991
			CA 2039902 A1	08-10-1991
			CS 9100970 A3	19-02-1992
			CZ 9600242 A3	12-02-1997
			DE 59106792 D1	07-12-1995
			DK 451657 T3	18-12-1995
			EP 0451657 A2	16-10-1991
			ES 2079503 T3	16-01-1996
			FI 911639 A	08-10-1991
			JP 4225013 A	14-08-1992
			MX 25217 A	01-12-1993
			PL 169051 B1	31-05-1996
			PL 169631 B1	30-08-1996
			SK 278984 B6	06-05-1998
			RU 2002774 C1	15-11-1993
			TR 25200 A	01-01-1993
EP 0870789	A	14-10-1998	DE 19714514 A1	15-10-1998
			EP 0870789 A1	14-10-1998
EP 0899287	A	03-03-1999	JP 11140042 A	25-05-1999
			EP 0899286 A1	03-03-1999
			EP 0899287 A1	03-03-1999
			JP 2000026597 A	25-01-2000
			JP 2927291 B2	28-07-1999
			JP 11193315 A	21-07-1999
			JP 3008936 B2	14-02-2000
			JP 11193317 A	21-07-1999
			US 6187897 B1	13-02-2001
			US 6136943 A	24-10-2000
			JP 2970664 B2	02-11-1999
			JP 11193321 A	21-07-1999
			JP 3022497 B2	21-03-2000
			JP 11193325 A	21-07-1999
			JP 2000119392 A	25-04-2000
EP 0835890	A	15-04-1998	JP 10168151 A	23-06-1998
			EP 0835890 A1	15-04-1998
			US 2001001103 A1	10-05-2001
			US 6214963 B1	10-04-2001
DE 10004495	A	09-08-2001	DE 10004495 A1	09-08-2001
			AU 5792001 A	14-08-2001
			WO 0157149 A1	09-08-2001
DE 10023229	A	22-11-2001	DE 10023229 A1	22-11-2001
			WO 0185820 A1	15-11-2001